

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

C23C 16/50, 28/00, 16/24, 16/26, 16/30,  
16/32, 16/34, 16/36, 16/42, H01J 37/32

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/58100

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

23. Dezember 1998 (23.12.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE98/01610

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Juni 1998 (15.06.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 25 383.0

16. Juni 1997 (16.06.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT  
BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442  
Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BURGER, Kurt [DE/DE];  
Heimsheimer Strasse 14, D-71292 Frieolzheim (DE).  
WEBER, Thomas [DE/DE]; Rossbühlstrasse 1, D-70825  
Kornthal-Münchingen (DE). VOIGT, Johannes [DE/DE];  
Stöckhofstrasse 47, D-71229 Leonberg (DE). LUCAS,  
Susanne [DE/DE]; Belastrasse 9, D-70195 Stuttgart (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AU, CN, JP, US, europäisches Patent  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR VACUUM-COATING A SUBSTRATE

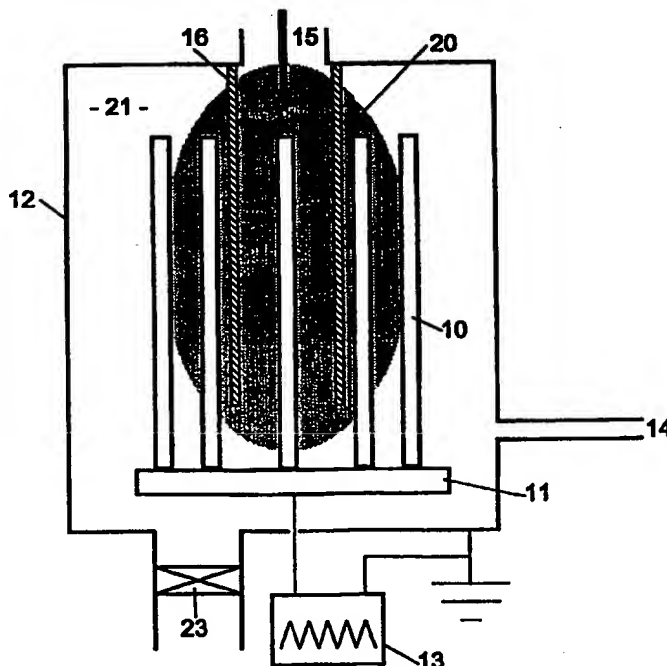
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND EINRICHTUNG ZUM VAKUUMBESCHICHTEN EINES SUBSTRATES

(57) Abstract

The invention relates to a method for vacuum-coating a substrate using a plasma CVD process. A substrate voltage (US) is applied to the substrate to regulate the ion bombardment during coating, said substrate voltage being produced independently of the coating plasma (20) and modified during the coating process. The substrate voltage (US) is a bipolarly pulsed constant voltage with a frequency of 0.1 kHz to 10 MHz. The invention also relates to a wear-resistant and reduced friction multi-layer structure comprising alternate individual layers of hard material and carbon or silicon.

(57) Zusammenfassung

Vorgeschlagen wird ein Verfahren zum Vakuumbeschichten eines Substrates mit einem Plasma-CVD-Verfahren. An das Substrat ist zur Steuerung des Ionenbeschusses während der Beschichtung eine unabhängig vom Beschichtungsplasma (20) erzeugte Substratspannung (US) angelegt, die während der Beschichtung verändert wird. Bei der Substratspannung (US) handelt es sich zweckmäßig um eine bipolar gepulste Gleichspannung mit einer Frequenz von 0,1 kHz bis 10 Mhz. Vorgeschlagen wird außerdem eine verschleißfeste und reibmindernde Multilagstruktur aus alternierenden Hartstoff- und Kohlenstoff- oder Siliciumeinzelschichten.



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

10     Verfahren und Einrichtung zum Vakuumbeschichten eines  
          Substrates

Stand der Technik

15     Die Erfindung geht aus von einem Verfahren nach der Gattung  
des Hauptanspruchs. Ein Verfahren dieser Art ist bekannt  
aus der DE-C 195 13 614. Danach erfolgt die Beschichtung  
eines Substrates mit amorphen Kohlenstoffschichten durch  
20     Anlegen einer bipolaren Spannung, deren positive und nega-  
tive Pulsdauern getrennt voneinander einstellbar sind, an  
das Substrat. Während der Abscheidung ist die positive  
Pulsdauer kleiner als die negative Pulsdauer, die Pulsfre-  
quenz liegt im Bereich von 5 bis 100 kHz. Zur Verbesserung  
der Haftung der erzeugten amorphen Kohlenstoffschicht auf  
25     dem Substrat ist vorgesehen, eine modifizierte, metallhal-  
tige Kohlenstoffzwischen-schicht aufzubringen. Bei diesem  
bekannten Verfahren werden Plasmaerzeugung und Ionenbeschuß  
der aufwachsenden Schicht gemeinsam durch die angelegte bi-  
polare Spannung realisiert und sind nicht einzeln kontrol-  
30     lierbar. Für viele Schichtqualitäten ist die  
Schichtabscheidung mit diesem Verfahren deshalb auf ein  
vergleichsweise enges Prozeßfenster beschränkt.

35     Aus der Deutschen Patentanmeldung AZ 196 09 804.1 ist ein  
Verfahren zum Plasmabeschichten von Schüttgut bekannt, bei  
dem sich ein Drehkorb langsam um eine Plasmabeschichtungs-

quelle herumbewegt. An den Drehkorb ist eine Spannung anlegbar, um das zu beschichtende Schüttgut auf ein elektrisch negatives Potential zu bringen. Innerhalb des Drehkorbes befinden sich Mittel zur Erzeugung eines Reinigungsplasmas, mittels dessen das Schüttgut vor Beginn der Schichtabscheidung gereinigt wird. Das Reinigungsplasma wird dabei unabhängig von der an den Drehkorb und das Schüttgut angelegten Spannung erzeugt. Eine negative elektrische Aufladung des zu beschichtenden Schüttgutes ist allgemein auch für den nachfolgenden Beschichtungsschritt vorgesehen. Weitere Angaben zur Art und Weise, wie die negative Aufladung erfolgen soll, sind nicht offenbart.

Ein Verfahren zur Herstellung von harten, amorphen Kohlenstoffschichten ist in R.S. Bonetti, M. Tobler, Oberfläche und JOT, Heft 9, 1988, S.15, beschrieben. In einem plasmaunterstützten CVD-Verfahren werden Plasmaerzeugung und negative Substratvorspannung gemeinsam durch eine an die Substrate gelegte Radiofrequenz(RF)-Leistungsversorgung realisiert. Das Substratpotential gewährleistet den zur Abscheidung von dichten, harten und damit verschleißfesten Schichten notwendigen Ionenbeschuß. Hierzu muß das Verhältnis zwischen der Oberfläche der zu beschichtenden Teile und der Innenwandfläche des Rezipienten vorzugsweise kleiner als 1 sein, was die Beladungsdichte und Hochskalierbarkeit des Verfahrens für industrielle Chargengrößen in unerwünschter Weise limitiert. Einen weiteren Nachteil stellt die notwendige, beladungsabhängige Anpassung der RF-Einkopplung dar.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein für industrielle Chargengrößen einsetzbares, hochskalierbares Verfahren sowie eine Einrichtung zu seiner Durchführung anzugeben, das es gestattet, Substrate gleichmäßig und mit hohen Raten zu beschichten und eine verschleißfeste und reibmindernde Multilagenstruktur anzugeben.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Hauptanspruchs. Durch die Trennung der Substratspannungserzeugung von der Plasmaerzeugung erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren eine gezielte Einflußnahme auf die physikalischen Eigenschaften der erzeugten Schichten. Be-  
einflussen lassen sich unter anderem die Schichthärte, die Abrasionsbeständigkeit, die Elastizität der Schicht und die Schichteigenspannung. Beschichtbar sind insbesondere auch Substrate mit komplexen Geometrien. Die Trennung von Plasmaerzeugung und Substratspannungserzeugung erlaubt dabei eine Regelung der Substrattemperatur. Dadurch kann die Schichtabscheidung vielfach bei Temperaturen von 200 °C und darunter erfolgen. Als Substratspannung wird vorteilhaft eine gepulste bipolare Gleichspannung eingesetzt, die hinsichtlich Größe und Dauer des Negativenimpulses, Größe und Dauer des Positivimpulses, sowie der spannungsfreien Zwischenintervalle bzw. Pausenzeiten änderbar ist. Zur Erweiterung der möglichen erzielbaren Schichten ist zweckmäßig der Zusatz von verschiedenen Prozeßgasen in jeweils geeigneter Mischung und Abfolge vorgesehen.

Durch die Trennung von Plasmaerzeugung und Substratspannungserzeugung ist eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Einrichtung nicht auf die Verwendung einer bestimmten Plasmaerzeugungsquelle eingeschränkt. In Betracht kommen vielmehr alle plasmaerzeugenden Quellen wie beispielsweise Mikrowellenquellen, Hochfrequenzquellen, Hohlkathode oder Hochstrombogen. Als Netzteil zur Erzeugung der Substratspannung dient zweckmäßig ein bipolar gepulstes Gleichspannungsnetzteil mit der Möglichkeit zur Unterlage-  
rung einer Gleichspannung und zur Realisierung spannungsfreier Pausenzeiten. Vorteilhaft sind in der Beschichtungskammer Blenden vorgesehen, die einen Teil der Beschichtungskammer abschirmen. Durch Bewegung der zu beschichtenden Teile durch die damit entstehenden Teilvolumina unter-

schiedlicher Plasmadichten lassen sich die Eigenschaften der erzeugten Schichten auf einfache Weise beeinflussen.

5 Beachtliche Vorteile hat eine erfindungsgemäß hergestellte Multilagenstruktur bestehend aus alternierenden Hartstoff- und harten Kohlenstoffschichten, wobei die letzteren gegebenenfalls zusätzlich Wasserstoff und/oder Silicium und/oder Metall enthalten. Bei der Struktur wirken die Verschleißfestigkeit des Hartstoffs und insbesondere die hervorragende Verschleißfestigkeit und reibmindernde, schmierende Wirkung des erfindungsgemäß  
10 hergestellten harten Kohlenstoffs mit den Multilagenstruktureigenschaften synergistisch zusammen. Die Multilagenstruktur hat z.B. eine höhere Härte als die Einzelschichten, aus denen sie besteht. Die Multilagenstruktur ist außerdem duktiler und elastischer als eine Einzelschicht vergleichbarer Härte.  
15

Die erfindungsgemäß hergestellten Multilagenstrukturen sind aufgrund des synergistischen Zusammenwirkens der o.g. Eigenschaften bei neuartigen Anwendungsfeldern vorteilhaft einsetzbar. So sind sie generell geeignet als Korrosions- und Verschleißschutz für tribologisch hochbelastete Bauteile und dabei insbesondere als Verschleißschutz von Bauteilen im Trockenlauf- und Mangelschmierbereich. Die Multilagenstrukturen eignen sich beispielsweise als schmierende Verschleiß- und Korrosionsschutzschicht für zerspanende und umformende Werkzeuge, deren Lebensdauer dadurch beachtlich erhöht wird, sie ermöglichen die Trockenbearbeitung oder die Bearbeitung bei Minimalschmierung durch mit ihnen beschichtete Werkzeuge, so daß man auf Kühlschmierstoffe ganz verzichten oder zum mindesten die erforderliche Menge stark vermindern kann. Darüber hinaus läßt sich  
20 durch die Beschichtung mit den genannten Multilagenstrukturen der Korrosionsschutz von Bauteilen in aggressiven Medien verbessern, und, wenn beschichtete Werkzeuge eingesetzt werden, die Bearbeitungsgeschwindigkeit und die Bearbeitungsqualität von Bauteilen erhöhen.  
25  
30  
35

Es ist vorteilhaft, wenn die Kohlenstoffschicht aus amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff (a-C:H im folgenden), amorphem wasserstofffreiem Kohlenstoff (a-C), siliciumhaltigem (wasserstoffhaltigem oder wasserstofffreiem) Kohlenstoff  
5 oder metallhaltigem (wasserstoffhaltigem oder wasserstofffreiem) Kohlenstoff (C-(MeC)) besteht, wobei das Metall aus den harten Nebengruppenmetallen ausgewählt ist. Diese Auswahl ermöglicht es dem Anwender, flexibel auf gestellte Anforderungen bezüglich der Schmierwirkung und der Härte der Kohlenstoffschicht und  
10 (s.o.) auf etwaige Anpassungsschwierigkeiten an die Hartstoffschicht zu reagieren.

Alternativ können in die Multilagenschicht statt der Kohlenstoffschicht auch Siliciumschichten, die gegebenenfalls zusätzlich Wasserstoff und/oder Kohlenstoff und/oder Metall enthalten,  
15 eingebaut werden. Diese haben zwar keine Schmierwirkung, sie sind jedoch auch durch hohe Härte (wenn sie auch in der Tendenz etwas weicher als Kohlenstoffschichten sind) und niedrige Reibwerte ausgezeichnet. Als besonderer Vorteil ist die  
20 geringe Abhängigkeit der Schichteigenschaften, insbesondere des Reibwerts, von der Umgebungsfeuchte zu nennen.

Es ist vorteilhaft, wenn die Siliciumschicht aus amorphem wasserstoffhaltigem Silicium (a-Si:H im folgenden), amorphem wasserstofffreiem Silicium (a-Si), kohlenstoffhaltigem  
25 (wasserstoffhaltigem oder wasserstofffreiem) Silicium oder metallhaltigem (wasserstoffhaltigem oder wasserstofffreiem) Silicium (Si-(MeSi)) besteht. Diese Auswahl ermöglicht es - wie beim Kohlenstoff - insbesondere flexibel auf gestellte Anforderungen zu reagieren.  
30

Eine Multilagenstruktur aus harten Schichten, schmierenden Schichten und gegebenenfalls oxidationsresistenten Schichten, wobei die Eigenschaften der Struktur durch die Kombination der  
35 Eigenschaften der Einzelschichten bestimmt ist, ist in dem US-Patent 4,619,865 beschrieben, aber harte Kohlenstoff- bzw. Si-

liciumschichten bzw. die genannten Metalle enthaltende harte Kohlenstoff- bzw. Siliciumschichten werden in dem Patent nicht, insbesondere nicht als reibmindernde Schichten beschrieben.

5        Bevorzugt bestehen die Einzelschichten bezüglich der Zusammensetzung aus einer Art oder mehr Arten der Hartstoffschicht und einer Art oder mehr Arten der Kohlenstoff- bzw. der Siliciumschicht, wobei am bevorzugtesten die Einzelschichten aus einer Art der Hartstoffschicht und aus einer Art der Kohlenstoff-  
10        bzw. der Siliciumschicht bestehen.

Um die Vorteile der Multilagen optimal auszunutzen, ist es günstig, wenn die Dicken der Einzelschichten zwischen etwa 1 und etwa 10 nm und bevorzugt zwischen etwa 2 und etwa 5 nm liegen  
15        und wenn die Gesamtdicke der Struktur zwischen etwa 1 und etwa 10 µm, und bevorzugt zwischen etwa 1 und 4 µm liegt.

Es ist vorteilhaft, wenn die Hartstoffschicht aus einem Metall (Me im folgenden), einer Metallverbindung, Metallcarbid enthaltendem Kohlenstoff (C-(MeC), Metallsilicid enthaltendem Silicium (Si-(MeSi)), wobei bei den beiden letzteren Materialien die angestrebte Härte u.a. beispielsweise durch eine entsprechende Wahl des Metalls erreicht wird, oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Materialien besteht. Diese Auswahl ermöglicht es dem Anwender flexibel auf gestellte Anforderungen bezüglich der Härte der Hartstoffschicht und auf etwaige Anpassungsschwierigkeiten an die Kohlenstoffschicht bzw. die Siliciumschicht zu reagieren und - wenn vorteilhaft - die Schicht auch noch mit einer gewissen reibmindernden Wirkung auszustatten.  
20         
25         
30       

Günstige Kombinationen von Hartstoffschicht und Kohlenstoffschicht sind gegeben, wenn die Hartstoffschicht aus Me, einem Metallcarbid (MeC), einem Metallnitrid (MeN), einem Metallsilicid (MeSi), einem Metallcarbonitrid (Me(CN)), einem Metallcarbositilicid (Me(CSi)) oder einem Metallsiliconitrid (Me(SiN))  
35



und die Kohlenstoffschicht aus a-C:H oder a-C besteht, wenn die Hartstoffschicht aus C-(WC) und die Kohlenstoffschicht aus a-C:H besteht, wobei die Hartstoffschicht wegen der Beteiligung von Wolfram eine große Härte zeigt, aber wegen des nicht chemisch an Metall gebundenen Kohlenstoffanteil auch über eine beachtliche Schmierwirkung verfügt, und wenn die Hartstoffschicht aus MeC und die Kohlenstoffschicht aus C-(MeC) besteht, wobei die Härte - allerdings auf Kosten der Schmierwirkung - besonders ausgeprägt ist.

Günstige Kombinationen von Hartstoffschicht und Siliciumschicht sind gegeben, wenn die Hartstoffschicht aus Me, MeC, MeN, MeSi, Me(CN), Me(CSi) oder Me(SiN) und die Siliciumschicht aus a-Si:H oder a-Si besteht.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens der erfindungsgemäßen Einrichtung und der erfindungsgemäßen Multilagenstruktur sind in Unteransprüchen offenbart.

Unter Bezugnahme auf die Zeichnung wird die Erfindung nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

#### Zeichnung

Es zeigen Figur 1 eine Einrichtung zur Plasma-CVD-Beschichtung von Substraten in Seitenansicht, Figur 2 dieselbe Einrichtung in Draufsicht, Figuren 3 bis 5 Varianten zu der in Figur 1 dargestellten Einrichtung, Figur 6 eine als Durchlaufanlage ausgeführte Einrichtung, Figur 7 eine Mehrkammereinrichtung.

#### Beschreibung

Figur 1 zeigt eine Einrichtung zur Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens. Sie umfaßt einen Vakuumrezipienten 12, in dem eine Lagereinrichtung 11 angeordnet ist, auf der

sich zu beschichtende Substrate 10 befinden. Die Substrate 10 sind elektrisch an eine außerhalb des Rezipienten 12 angeordnete Spannungsversorgung 13 gekoppelt. Die Lagereinrichtung 11 ist so ausgeführt, daß die Substrate 10 während der Beschichtung gleichförmig rotiert werden können, beispielsweise wie in Figur 1 angedeutet, in Form einer Drehscheibe. Es kann vorgesehen sein, die Substrate über entsprechende Vorrichtungen zusätzlich um weitere Drehachsen zu drehen. Als Spannungsversorgung 13 dient eine bipolare Gleichpulsquelle mit der Möglichkeit der zusätzlichen Überlagerung eines Gleichspannungspotentiales. Sie gestattet das Anlegen gepulster uni- oder bipolarer Gleichspannungspotentiale von bis zu mehreren kV mit Frequenzen von 0,1 kHz bis 10 Mhz, wobei Länge und Höhe der positiven und negativen Pulse getrennt voneinander einstellbar sind und spannungsfreie Pausenzeiten realisierbar sind. Der Vakuumrezipient 12 verfügt über ein Gaseinlasssystem 14, über das Gase in seinen Innenraum eingebracht werden können. Des weiteren besitzt der Rezipient 12 ein Pumpensystem 23 zu seiner Evakuierung. Am Rezipienten 12 befindet sich weiter eine Mikrowellenquelle 15 zur Einkopplung von Mikrowellen in den Rezipienteninnenraum 21, wo sie ein Plasma 20 erzeugen. Sie ist beispielsweise als Quarzfenster mit mit Hohlleiterstrahler oder mit Antennenkonfigurationen ausgebildet. Im Rezipienteninnenraum 21 befinden sich Magnete 16, die wie in Figur 1 angedeutet als Magnetbänke ausgeführt sein können. Sie bewirken eine gleichmäßige Verteilung des mit Hilfe der Mikrowellenquelle 15 erzeugten Plasmas 20 im Rezipienteninnenraum 21 und sind entsprechend angeordnet.

Die Anordnung der Plasmaquelle 15 erfolgt entsprechend konstruktiven und prozeßtechnischen Randbedingungen. Sie kann hierzu, wie in Figur 1 angedeutet, mittig in Bezug auf die Lagereinrichtung 11, an einer Wandseite oder verteilt über den Rezipienten 12 erfolgen. Bei mittiger Anordnung ergibt sich ein im wesentlichen zentralsymmetrisches Plasma 20,

das für eine gleichmäßige Beschichtung der nach innen weisenden Substratflächen sorgt, während die Beschichtungsrate der nach außen weisenden Flächen geringer ist und dort zur Abscheidung von Schichten anderer Qualität führt. Bei an  
5 einer Seitenwand des Rezipienten 12 angeordneter Plasmaquelle ergibt sich die umgekehrte Situation. Es können auch Plasmaquellen innen und außen kombiniert werden, um Schichten mit wieder anderer Qualität und anderen Eigenschaften zu erzeugen. Im Rezipienten 12 können weiterhin  
10 Blenden 22 vorgesehen sein, welche die Ausbildung eines Plasmas in einem Teil des Rezipienteninnenraums 21 verhindern. Dadurch lassen sich im Rezipienteninnenraum 21 unterschiedliche Beschichtungsbedingungen zur Herbeiführung unterschiedlicher Einzelschichten erzeugen. Die zu beschichtenden Substrate 10 werden dazu, wie in Figur 2 durch Pfeile  
15 angedeutet, durch die Teilvolumina des Rezipienteninnenraums 21 mit den unterschiedlichen Plasmabedingungen bewegt. In Folge ergeben sich damit steuerbare Eigenschaften der aufwachsenden, aus einzelnen oder zahlreichen Einzelschichten als Mehrfach- oder Multilagenschicht bestehenden Gesamtschicht.  
20

Der Betrieb der in den Figuren 1 und 2 wiedergegebenen Anlage erfolgt, indem im Rezipienteninnenraum 21 nach Evakuierung mittels des Pumpensystems 23 auf einen Restdruck von  
25 typischerweise  $10^{-4}$  mbar. Zweckmäßig werden die zu beschichtenden Substrate 21 sodann zunächst vorkonditioniert, z.B. durch Erwärmen, Reinigen durch Plasmaätzen und Vorbeschichten zur Haftungsverbesserung der nachfolgend aufgetragenen Schicht. Anschließend wird über das Gaseinlaßsystem 14 ein Gas in den Rezipienten 21 eingeleitet und mit  
30 Hilfe der Mikrowellenquelle 15 ein Plasma 20 erzeugt. Dabei entstehen besondere Plasmabedingungen, wenn die Gase durch die Plasmaquelle hindurch oder nahe der Plasmaquelle in den Rezipienten eingeleitet werden, beispielsweise ergibt sich  
35 eine räumlich erhöhte Plasmadichten und/oder ein erhöhter

Gasumsatz. Als Gase eignen sich eine Reihe von Gasen und Gasgemischen. Reaktive Gase zur Aufbringung kohlenstoffhaltiger Schichten sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe  $C_xH_y$ , insbesondere  $C_2H_2$  und  $CH_4$ . Zur Aufbringung siliciumhaltiger Schichten eignen sich Silane und Siloxane, insbesondere  $SiH_4$  und HMDS, HMDS(O), HMDS(N), TEOS, TMS. Zur Erzeugung und Aufrechterhaltung des Plasmas 20 werden Edelgase, etwa Argon, Neon oder Helium eingesetzt. Bei Verwendung von Argon lassen sich durch Variation des Argon-Partialdruckes der Beschuß mit nichtschichtbildenden Ionen während der Schichtabscheidung, und darüber Härte und Eigenspannung der Schicht einstellen. Wird Helium verwendet, ist es möglich, den in die Schichten durch wasserstoffhaltige Gase eingebrachten Wasserstoffanteil zu beeinflussen und die Schichten zusätzlich zu verdichten. Wird Neon eingesetzt, kann eine gezielte Kompaktierung der Schichten erreicht werden. Werden metallorganische Verbindungen als reaktives Gas verwendet, kann über das reaktive Gas die Einbringung von Metallen in die Beschichtung erfolgen. Mit  $H_2$  läßt sich der H-Gehalt der Schichten beeinflussen, mit  $N_2$ ,  $NH_3$  oder borhaltigen Gasen die Schichteigenschaften hinsichtlich Eigenspannungen und Benetzungsverhalten. Si-haltige Gase beeinflussen die Eigenspannungen und das Benetzungsverhalten von Kohlenstoffschichten, C-haltige Gase führen bei Siliciumschichten zu geringerer Reibung, zu Dotierung, elektrischer Leitfähigkeit und zur Abscheidung von a-SiC:H.

Unabhängig von der Erzeugung des Plasmas 20 wird an die zu beschichtenden Substrate 10 während der Beschichtung mit Hilfe der Spannungsversorgung 13 ein veränderliches Spannungspotential, die Substratspannung  $U_S$  angelegt. Sie dient zur Steuerung des Ionenbeschusses der Substrate 10 während der Beschichtung. Der positive Anteil der Substratspannung bewirkt bei elektrisch isolierenden Substratoberflächen eine Entladung der durch den vorangegangenen Ionenbeschuß aufgeladenen Oberfläche. Die Dauer der positiven Pulse ist

hierfür kleiner oder gleich zu halten wie die Dauer der negativen Pulse. Soll die Temperaturbelastung der Substrate gering gehalten werden, ist die Spannungsamplitude der positiven Pulse deutlich geringer als die der negativen Pulse zu wählen.

Durch Variation der Zusammensetzung des zugeführten Gases und der Beschaffenheit der durch die Spannungsversorgung 13 erzeugten Substratspannung US lassen sich auf den Substraten 10 Schichtsysteme mit einer Vielzahl von Schichten mit jeweils unterschiedlichen Schichteigenschaften aufbauen. Herstellen lassen sich insbesondere harte, verschleißfeste, korrosionsbeständige und einen niedrigen Reibwert aufweisende Schichten. Die Haftung von Schichten, insbesondere harter Schichten oder von Schichten mit hohen mechanischen 15 Eigenspannungen kann häufig durch Verwendung geeigneter Zwischenschichten weiter verbessert werden. Als besonders vorteilhaft hat sich die Ausbildung von Gradientenschichten erwiesen, die einen weichen Übergang bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften, insbesondere Härte und Elastizität 20 zur Funktionsschicht hin ermöglichen. So wird die Haftung einer amorphen Kohlenstoffschicht auf einem Stahlsubstrat durch die Verwendung eines Zwischenschichtsystemes aus durch geeignete Prozeßführung gradiert ineinander überführten metallischen und modifizierten metallhaltigen Kohlenstoffschichten verbessert. In einfacher Weise lassen sich 25 solche metallhaltigen Kohlenstoffschichten durch reaktives Sputtern von Metall aufbringen. Zur Aufrechterhaltung des Sputterprozesses ist dabei Argon (Ar) als weiteres Gas zuzuführen. 30

Alternativ können Haftschichtsysteme verwendet werden, die auf amorphen Silicium- oder Siliciumkohlenstoffschichten basieren. Als reaktive Gase zur Abscheidung solcher Schichten eignen sich Silane und Siloxane neben den entsprechenden kohlenstoffhaltigen Gasen. 35

Mit der in den Figuren 1 und 2 wiedergegebenen Anordnung konnte in einer ersten Anwendung eine 2 µm dicke amorphe Kohlenstoffschicht (a-C:H bzw. DLC) auf Stahl (100Cr6) und Silicium abgeschieden werden mit haftungsvermittelnder Zwischenschicht. Dabei wurden folgende Prozeßparameter eingestellt: reaktives Gas: Acetylen mit einem Durchfluß von 300 Standard-cm<sup>3</sup>/Min, Rezipientendruck: 3x10<sup>-3</sup> mbar, Mikrowellenleistung: 1 kW, elektrische Leistung: 1 kW, Substratspannung: bipolar gepulst, positive Pulse: 10 µsek, negative Pulse: 10 µsek. Die erzeugte Schicht besaß eine Mikrohärtigkeit von 35 GPa bei einem E-Modul von 165 GPa. Der Reibwert gegen Stahl (100Cr6) lag bei Raumbedingungen bei 0,12 im Trockenlauf. Eine solche Schicht eignet sich besonders als Verschleißschuttschicht. Durch Variation der elektrischen Leistung zwischen 200 W und 2 kW ließ sich die Schichthärte im Bereich von 10 GPa bis 42 GPa variieren. Bei Verkürzung des negativen Pulses ergaben sich härtere Schichten und eine höhere Abscheiderate bei allerdings steigender Substrattemperatur. Durch Einstellung von spannungsfreien Pausenzeiten nach jedem Puls ist es, bei Reduktion der Beschichtungsrate und Schichthärte möglich, die Beschichtungstemperatur abzusenken. Vorteilhaft kann es sein, die Pausenzeit nach negativem Puls kleiner als nach positivem Puls zu wählen. Durch Vorreinigung der Substrate 10 außerhalb der Anlage nach einem üblichen Verfahren konnte die Schichthaftung weiter verbessert werden. Die Schichabscheidungsrate ließ sich durch Variation der Mikrowellenleistung zwischen 0,6 kW und 1,1 kW sowie des Acetylengasflusses zwischen 100 und 450 Standard-cm<sup>3</sup>/Min steuern. Als vorteilhaft erwies sich zudem eine Plasmafeinreinigung nach einem bekannten Verfahren nach Einbringen der Substrate 10 in den Rezipienten 12 und Evakuierung. Durch Einbringen eines siliciumhaltigen reaktiven Gases zu Beginn des Beschichtungsvorganges zwecks Abscheidung einer haft-

vermittelnden Schicht ließ sich die Schichthaftung weiter verbessern.

Die Eigenschaften von amorphen Kohlenstoffschichten lassen sich etwa über den Wasserstoffgehalt oder über eine Dotierung bezüglich ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften über ein breites Spektrum von Absorption und schwarzer Farbe bis zu Transparenz bzw. von Leitfähigkeit bis zu isolierender Wirkung einstellen. Die Schichten eignen sich dadurch für Anwendungen mit optischen und elektrischen Anforderungen, beispielsweise als elektrisch isolierende Schicht, als transparente Kratzschuttschicht, als dekorative verschleißfeste Schicht oder als Black-Matrix-Schicht im Display.

In einer weiteren Anwendung der in den Figuren 1 und 2 wiedergegebenen Anordnung konnte eine metallfreie amorphe Kohlenstoffschicht von 2,5 µm Dicke auf ein Stahl(100Cr6)-Substrat als Korrosionsschutz aufgebracht werden. Vor Einbringen der Substrate in den Rezipienten erfolgte hier eine Reinigung der Anlage, um lose Partikel zu entfernen und das Abplatzen von aus vorherigen Beschichtungszyklen vorhandenen Schichten zu vermeiden und so einen porenfreien Schichtaufbau zu gewährleisten. Die Prozeßparameter wurden wie im vorhergehenden Beispiel gewählt, jedoch wurde ein geringerer Arbeitsdruck von  $1-2 \times 10^{-3}$  mbar eingestellt, um den Effekt der Partikelbildung zu verringern.

In einer weiteren Anwendung eignet sich die in den Figuren 1 und 2 wiedergegebene Anlage zur Erzeugung von aus einer Vielzahl dünner Einzelschichten unterschiedlicher Härte und unterschiedlichen Spannungszustandes aufgebauten Multilagenschichten. Solche Multilagenschichten zeichnen sich durch besonders geringe Eigenspannungen bei großer Härte aus. Anwendbar ist diese Technik u. a. bei amorphen Kohlenstoff- und Siliciumschichten. Der Multilagenaufbau aus Ein-

zelschichten wird durch periodische Variation der Substratspannung realisiert. Bei Verringerung der Substratspannung werden weichere Schichten erzeugt, bei Erhöhung härtere.

Die Schichtstruktur kann von graphitischen Schichten, entsprechend einer Substratspannung von 0 Volt, bis zu Schichten mit Härten von über 50 GPa variiert werden. Die Dauer der einzelnen Pulse der Substratspannung wird dabei so an die Schichtwachstumsrate angepaßt, daß Einzelschichten zwischen 1 nm und 2 µm, bevorzugt 5 nm bis 200 nm abgeschieden werden. Der Übergang zwischen den Einzelschichten wird durch abrupte Änderung der Substratspannung bewirkt. Alternativ kann die Variation der Substratspannung langsam erfolgen, so daß ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Einzelschichten entsteht. Vorgesehen sein kann eine Prozeßparametersteuerung derart, daß der entstehende Multilagenverband aus einer Vielzahl verschiedenartiger Einzelschichten besteht.

Zur Unterstützung der unterschiedlichen Ausgestaltung der Einzelschichten kann zusätzlich zur Substratspannung eine Variation der über die Mikrowellenquelle 15 eingekoppelten Mikrowellenleistung oder der Menge des zugeführten Gases vorgesehen sein. Beides bewirkt eine Variation der Plasmadichte sowie des Arbeitsdruckes und damit der Ionenenergieverteilung, was für die jeweils gewünschten Schichteigenschaften gezielt einzustellen ist.

Eine Variation der Prozeßparameter zur Erzeugung eines Multilagenverbandes aus vielen Einzelschichten kann auch durch Gliederung des Rezipienteninnenraumes 21 in Teilvolumina mit unterschiedlichen Plasmadichten bewirkt werden, indem die zu beschichtenden Substrate 10 nacheinander periodisch durch die verschiedenen Teilvolumina bewegt werden. Erreichen läßt sich eine solche Rezipienteninnenraumgliederung beispielsweise, wie in Figur 2 angedeutet, durch Blenden 22, welche die Ausbildung des Plasmas 20 in einem Teil des



Rezipienteninnenraums 21 verhindern. Bei rotatorischer Bewegung der Substrate etwa durch Drehung einer als Drehscheibe ausgebildeten Lagereinrichtung 11 läßt sich die Dicke der Einzelschichten über die Rotationsfrequenz der Substrate durch die Teilvolumina steuern.

Eine Gliederung des Rezipienteninneraumes 21 in Teilvolumina läßt sich alternativ auch durch gleichzeitige Nutzung unterschiedlicher, an verschiedenen Stellen des Rezipienten 12 platzierter Plasmaquellen wie Mikrowellenquelle(n) und Hohlkathode(n) oder unterschiedlicher Mikrowellenquellen herbeiführen.

In einer weiteren Ausführungsvariante wird als weichere von zwei Einzelschichten eine modifizierte metallhaltige Kohlenstoffschicht gewählt. Die Aufbringung der Teilschichten erfolgt in bekannter Weise durch reaktives Magnetonsputtern. Eine hierzu geeignete, modifizierte Anordnung zeigt Figur 3. Sie unterscheidet sich von einer Anordnung gemäß Figuren 1 und 2 durch eine zusätzliche Magnetronsputterquelle 17, welche wie in der Figur angedeutet, seitlich in der Rezipientenwand angeordnet sein kann. Die Anlage gestattet durch Steuerung des Rücksputters von den Substraten 10 über die angelegte Substratspannung eine gezielte Beeinflussung des in die entstehenden Schichten eingebauten Metallanteils.

Eine weitere Anwendung sieht die Verwendung derselben Prozeßparameter wie im ersten Anwendungsbeispiel vor, als zusätzliches reaktives Gas wird jedoch Silan oder Siloxan mit 20 Standard-cm<sup>3</sup>/min zugeführt. Das Silan bzw. Si-haltige Gas als zusätzliches reaktives Gas führt zu einem Einbau von einigen Atomprozent Silicium in die abgeschiedene Schicht. Es bewirkt eine Verminderung von Schichteigenspannungen und beeinflusst das Benetzungsverhalten bezüglich verschiedener Flüssigkeiten. Auf diese Weise läßt sich ins-

besondere das Verhalten eines beschichteten Substrates im tribologischen Kontakt steuern. In einer Variante dieser Anwendung wird der Gasfluß der Si-haltigen Gase größer gewählt als der des Acetylens. Dadurch wird eine wasserstoffhaltige Siliciumschicht mit Kohlenstoff als zusätzlichem Bestandteil abgeschieden. Zur Erhöhung der Haftung auf Glas und metallischen Substraten wie Stahl (100Cr6) hat sich das Aufbringen einer modifizierten Silicium-Haftschrift bewährt.

In einer weiteren Variante ist der Anteil des Acetylens im reaktiven Gas zu Null gewählt, so daß eine amorphe, wasserstoffhaltige Siliciumschicht ( $\alpha$ -Si:H) abgeschieden wird. Eine solche Schicht eignet sich als Verschleißschicht. Sie kann weiter modifiziert werden. So kann durch Zugabe einer entsprechenden Komponente eine stöchiometrische Verbindung abgeschieden werden. Ein Beispiel dafür ist die Abscheidung von wasserstoffhaltigem Siliciumnitrid ( $\text{SiN}$ ) durch Zugabe von Stickstoff zum reaktiven Gas. Die entstehende Schicht zeichnet sich durch hohe Verschleißbeständigkeit und elektrische Isolationswirkung aus. Analog lassen sich des weiteren Schichten für andere Anwendungen erzeugen, beispielsweise Schichten für den Aufbau von elektrischen Halbleiterelementen. Die erforderlichen elektrischen Eigenschaften können über die Prozeßparameter eingestellt werden, etwa über den Wasserstoffgehalt und eine Dotierung. Eine Isolationswirkung wird durch Abscheidung einer isolierenden Verbindung erreicht. Geeignet sind solche Schichten beispielsweise für die Herstellung von Solarzellen oder Flat Panel Displays, bei denen besonders die Möglichkeit zur großflächigen Abscheidung einen großen Vorteil bietet.

Die transparente, kratzfeste oder auch elektrisch leitfähige Beschichtung von Glas, Solarzellen und Displays stellt ein weiteres Anwendungsgebiet dieser Schichten dar.

Statt Acetylen, das den Vorteil hat, daß damit häufig höhere Abscheideraten realisiert werden können als mit anderen kohlenwasserstoffhaltigen reaktiven Gasen, können in den vorstehend genannten Ausführungsbeispielen auch andere kohlenstoffhaltige reaktive Gase eingesetzt werden. Dazu sind die Prozeßparameter an die geänderten Bedingungen anzupassen.

Figur 4 zeigt eine modifizierte Anordnung zur Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens. Sie unterscheidet sich von der in den Figuren 1 und 2 wiedergegebenen Anordnung hinsichtlich der Mittel zur Erzeugung des Beschichtungsplasmas 20. Als Plasmaquelle dient jetzt eine Hohlkathode 18, welche seitlich am Rezipienten 12 angeordnet und als Hohlzylinder geformt ist. Das Gas wird durch die zylindrische Hohlkathode 18 in den Rezipienteninnenraum 21 eingebracht. Vorteil der Anordnung ist der hohe Anregungsgrad und damit die hohe Effektivität der Plasmaerzeugung. In einer abgewandelten Ausführung besteht die Hohlkathode 18 aus zwei zueinander parallelen Platten, die in ihrer Länge an die Größe des Rezipienten 12 angepaßt sind. Bei Verwendung von Acetylen als reaktivem Gas können mit einer solchen Anordnung diamantartige Kohlenstoffschichten mit Raten deutlich größer als 5 µm/h auf bewegte Substrate 10 in industriell üblichen Chargengrößen abgeschieden werden. Bei Erhöhung des Gasdruckes kann zur Vermeidung von Partikelbildung der Einsatz von CH<sub>4</sub> oder Mischungen unterschiedlicher kohlenwasserstoffhaltiger reaktiver Gase sinnvoll sein. Die Einstellung der Schichteigenschaften erfolgt wiederum über Variation der Substratspannung über die Spannungsversorgung 13. Bei Einbau von Metallatomen, die von der Hohlkathode 18 abgetragen werden, ist die auf den Substraten erzeugte Schicht in Abhängigkeit von den Prozeßparametern und der Konzentration der eingebauten Metallatome elektrisch leitfähig. In diesem Fall kann an die Substrate 10 an Stelle

einer Wechselspannung eine Gleichspannung angelegt werden. Zur Reduktion der Beschichtungstemperatur und zur besseren Steuerung der Schichteigenschaften bietet es sich auch hier der Einsatz einer gepulsten Bias-Spannungsquelle an.

5

Eine weitere modifizierte, insbesondere zur Abscheidung von Kohlenstoffschichten geeignete Anordnung zur Durchführung des Verfahrens zeigt Figur 5. Sie unterscheidet sich von der in Figur 1 und 2 wiedergegebenen Anordnung wiederum hinsichtlich der Mittel zur Erzeugung des Plasmas 20. Die Plasmaerzeugung erfolgt hier durch einen Hochstrombogen, welcher zwischen einem in der Seitenwand des Rezipienten 12 angeordneten Kohlenstofftarget 19 und einer - nicht gezeigten - Anode gezündet wird, und durch eine in der gegenüberliegenden Seitenwand angeordnete Sputterkathode 17. Vorteil des Hochstrombogens ist der hohe Ionisierungsgrad des freigesetzten Kohlenstoffs. Da zur Einbringung des Kohlenstoffs keine wasserstoffhaltigen Gase erforderlich sind, ist die resultierende, auf den Substraten 10 abgeschiedene Schicht wasserstofffrei und dadurch besonders temperaturbeständig. Solche wasserstofffreien Kohlenstoffschichten weisen eine Härte von bis zu 80 GPa auf. Bei der in Figur 5 angedeuteten Anordnungsausführung werden bei der Bogenverdampfung entstehende graphitische Makropartikel ebenfalls auf den Substraten 10 abgeschieden. Der Effekt kann erwünscht sein, da sich die Makropartikel beispielsweise als in der Schicht eingebaute Schmierstoffdepots eignen. Durch Pulsen des Bogenstromes läßt sich die Makropartikelbildung andererseits unterdrücken, wobei eine gleichzeitige Erhöhung des Bogenstroms die Unterdrückung verstärkt. Eine nahezu vollständige Unterdrückung von Makropartikeln läßt sich erreichen, indem die durch die Bogenverdampfung erzeugten Ionen magnetisch auf die Substrate 10 umgelenkt werden. Die ungeladenen Makropartikel treffen auf eine Prallplatte und werden von der Schichtabscheidung ferngehalten.

10

15

20

25

30

35

Die Lagereinrichtung kann alternativ so beschaffen sein, daß die Substrate während der Beschichtung unbewegt sind. Das kann beispielsweise aufgrund erhöhter Abscheideraten oder erzielter Schichteigenschaften vorteilhaft sein. Die Substrate können weiterhin auch getaktet bewegt werden, so daß sie sich zu verschiedenen Zeiten in verschiedenen räumlichen Bereichen des Rezipienten dort jeweils unbewegt befinden.

In einer weiteren Anwendung kann die Beschichtung auch in einer Einrichtung durchgeführt werden, die Teil eines größeren Verbundes von Einrichtungen ist. Die Substrate werden dabei von Einrichtung zu Einrichtung mit oder ohne Unterbrechung des Vakuums bewegt, wobei in jeder einzelnen Einrichtung ein oder mehrere Behandlungsschritte vollzogen werden. Figur 6 zeigt als Beispiel dafür eine lineare Anordnung von Einrichtungen in Form einer Durchlaufanlage. Die drehend oder fest gelagerten Substrate 10a, 10b werden dabei durch einen geeigneten, durch einen Pfeil angedeuteten b Lineartranslator durch die verschiedenen Einrichtungen, etwa wie in Figur 6 gezeigt eine Magnetronsputterquelle 17 und drei Mikrowellenquellen 15, und erfahren in jeder Einrichtung 17, 15 entsprechende Behandlungs- oder Beschichtungsschritte. Sequentiell aufeinanderfolgen können so beispielsweise: Plasmaätzen, Haftschichtabscheidung und Hauptschichtabscheidung. Dabei können die Substrate bewegt, unbewegt, oder getaktet bewegt behandelt werden. In Abhängigkeit von Substrat, Einrichtung und Prozeß kann eine Behandlung von liegenden oder stehenden Substraten erfolgen. So ist etwa für die Behandlung von Folien oder Glas eine liegende Anordnung der Substrate möglich.

Figur 7 zeigt als weiteres Beispiel für einen Einrichtungsverbund eine Mehrkammeranlage mit zwei, über vakuumdichte Schleusentüren 24 verbundenen Rezipienten 12, zwischen denen zu beschichtende Substrate 10 hin und her

transportiert werden können. Im Beispiel Figur 7 befindet sich in einem Rezipienten eine Mikrowellenquelle 15, im anderen eine Magnetronsputterquelle 17.

5 Zur Plasmabeschichtung von Schüttgut kann die Substrathalterung desweiteren auch als Drehkorb ausgebildet sein, der sich langsam um eine Plasmaquelle herumbewegt.

10 In vorteilhafter Weise läßt sich die erfindungsgemäße Einrichtung zur Herstellung einer Multilagenstruktur aus alternierenden Einzelschichten einsetzen. Multilagenstrukturen können im Vergleich zu Einzelschichten gleicher Dicke mit niedrigerer Eigenspannung abgeschieden werden. Dies reduziert die Neigung zu Schichtenthaftungen.

15 Aufgrund ihrer hervorragenden Wirkung als Korrosions- und Verschleißschutz für tribologisch hochbelastete Bauteile sind Ausführungen der o.g. Multilagenstrukturen besonders vorteilhaft, welche aus alternierenden Hartstoff- und Kohlenstoffeinzelschichten bestehen. Entsprechend der vorgesehenen Anwendung  
20 werden dabei bezüglich der Zusammensetzung - bevorzugt - jeweils eine Art der Hartstoffschicht und eine Art der Kohlenstoffschicht kombiniert, die je aus einer Vielzahl von Vertretern der beiden Schichttypen ausgewählt werden.

25 Bei der Herstellung der Schichten der genannten Multilagenstruktur wird im Prinzip in derselben Weise vorgegangen wie bei der Herstellung von Einzelschichten. Ein Unterschied im Verfahren ergibt sich jedoch dadurch, daß aufeinanderfolgend alternierende Schichten aufgebracht werden müssen. Die Proben werden  
30 vorgereinigt und in einen Rezipienten gebracht, wie er vereinfacht in der Fig. 3 gezeigt ist. Dieser wird auf einen Druck von weniger als etwa  $1 \times 10^{-4}$  mbar evakuiert. Anschließend werden die Proben im Plasma feingereinigt, etwa durch Plasmaglimmen.  
35 Dann werden die Schichten aufgebracht. Damit alternierende Schichten erzeugt werden, werden die Proben beispielsweise mit-

tels Planetengetrieben bewegt und dadurch cyclisch an unterschiedlichen Quellen vorbeigeführt. Durch die Bewegung der Proben relativ zu den Quellen wird auch die Abscheidung homogener Schichten auf komplex geformten Proben erleichtert. Zur Durchführung des Verfahrens sind die anhand der Figuren 1 bis 7 veranschaulichten Einrichtungen einsetzbar. Dabei können die Quellen beliebig angeordnet sein, etwa - wie die Sputterkathode in der Fig. 3 - an der Rezipientenwand oder im Innern des Rezipienten. Falls erforderlich können - beispielweise - die in den Figuren 3 und 5 gezeigten Einrichtungen noch modifiziert werden, etwa durch den Einbau einer zusätzlichen Sputterkathode (s.u.).

Während der Vorbeiführung an einer ersten Quelle wird eine erste Schicht auf der Probe deponiert. Die Schichtdicke hängt von der Beschichtungsrate der Quelle und der Geschwindigkeit der Probe ab. Dann wird die Probe an einer zweiten Quelle vorbeigeführt, und dabei eine zweite Schicht aufgebracht. Daraufhin wird die Probe wieder an der ersten Quelle vorbeigeführt und beschichtet usw. Durch diese Bewegung relativ zu unterschiedlichen Quellen und die dabei durchgeführte cyclische Beschichtung wird bei geeigneter Wahl der Beschichtungsrate und der Geschwindigkeit der Probe die gewünschte Multilagenstruktur abgeschieden.

Die Betriebsparameter sind abhängig von den verwendeten Quellen. Sputterkathoden werden insbesondere in einem Druckbereich von  $1-3 \times 10^{-3}$  mbar betrieben, der durch Einlaß von Ar oder eines anderen Edelgases eingestellt wird. Die Hartstoffschichten werden bevorzugt durch Sputtern von wie die gewünschte Schicht zusammengesetzten Sputtertargets oder durch reaktives Sputtern erzeugt. Alternativ zum Sputtern kann die Verdampfung im Lichtbogen (Arc) bei der Abscheidung angewandt werden. Als Kohlenstoffspender für die Hartstoffschicht wie auch für die Kohlenstoffschichten werden insbesondere kohlenstoffhaltige Gase, wie Acetylen oder Methan, aber auch Graphittargets, aus Metallcar-

bid bestehende Targets und Lichtbögen, als Stickstoffspender besonders stickstoffhaltige Gase, wie Stickstoff und Ammoniak und aus Metallnitrid bestehende Targets und als Siliciumpender Silane und Siloxane und aus Metallsilicid bestehende Targets eingesetzt. Die Leistung, mit der die Kathoden betrieben werden, liegt bevorzugt zwischen 2kW und 20 kW pro Kathode. Durch Leistungsregelung kann die Beschichtungsrate eingestellt werden, was von Bedeutung ist, weil die Quellen aus unterschiedlichen Materialien bestehen, und eine Multilagenstruktur angestrebt wird, in der die Einzelschichten etwa gleiche Schichtdicken aufweisen.

Alternativ kann die Multilagenstruktur auch aus alternierenden Hartstoff- und Siliciumeinzelschichten aufgebaut sein. Die Struktur, bei der die Siliciumschicht die oben angeführten Zusammensetzungen haben kann, hat die ebenfalls oben angeführten Vorteile. Bei der Herstellung sind - bezüglich der Targets und der reaktiven Gase entsprechend angepaßt - dieselben Verfahren und Einrichtungen anwendbar wie bei den aus alternierenden Hartstoff- und Kohlenstoffeinzelschichten bestehenden Strukturen.

Im folgenden werden sieben Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Multilagenstruktur beschrieben, die aus alternierenden Hartstoff- und Kohlenstoffschichten aufgebaut sind, wobei die beiden Schichtarten aus jeweils einem Material gebildet werden.

#### Beispiel 1

Die Multilagenstruktur besteht aus Metallcarbid (MeC) und metallhaltigem Kohlenstoff (C-(MeC)). Vorteilhafte Metalle sind u.a. Wolfram (W), Chrom (Cr) und Titan (Ti). Die Dicken der Einzelschichten liegen zwischen etwa 3 und etwa 5 nm und die Gesamtschichtdicke liegt zwischen etwa 2 und 3 µm. Das Multilagensystem ist auf einem Stahl- oder Hartmetallsubstrat, wie einem Bauteil oder einem Werkzeug, aufgebracht.



Die Herstellung der Struktur erfolgt durch reaktives Sputtern von Targets einerseits aus Metallen (Me) und andererseits aus Metallcarbiden (MeC) in einer Atmosphäre, die aus einer Mischung aus Edelgas, wie Argon, als Sputtergas und einem kohlenstoffhaltigem Gas, wie Acetylen und Methan, als reaktivem Gas besteht. Die Schichten können mit einer Einrichtung abgeschieden werden, die sich von der in der Fig. 3 dargestellten durch eine zusätzliche Sputterkathode unterscheidet. Der Gasfluß wird in bekannter Weise so konstant eingestellt, daß im einen Verfahrensschritt vom Metalltarget MeC und im nächsten Schritt vom MeC-Target C-(MeC) gesputtert wird und im übernächsten wieder vom Metalltarget MeC usw., bis die erforderliche Gesamtschichtdicke erreicht ist.

#### Beispiel 2

Das Multilagensystems besteht aus C-(MeC) als Hartstoff, wobei das Metall bevorzugt Wolfram ist, und aus metallfreiem amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff (a-C:H). Die Schichtdicken liegen in denselben Bereichen wie beim ersten Ausführungsbeispiel. Die C-(MeC)-Schicht wird mittels reaktiven Sputterns - beispielsweise - eines WC-Targets erzeugt, wobei der zusätzliche Kohlenstoff von Acetylen oder Methan geliefert wird. Die a-C:H-Schicht erhält man mittels einer der oben beschriebenen Plasmaquellen, wie einer RF-Quelle, einer MW-Quelle (s. Figur 3) oder einer Hohlkathodenquelle (s. Figur 4) in der Acetylen oder Methan enthaltenden Atmosphäre. Die Abscheidung der Multilagenstruktur kann mit der in der Figur 3 gezeigten Einrichtung oder mit einer Einrichtung durchgeführt werden, die sich von der in der Fig. 4 gezeigten durch eine zusätzliche Sputterkathode unterscheidet.

#### Beispiel 3

Das Multilagensystem besteht aus einem Metall (Me) als Hartstoff und a-C:H. Das Metall ist bevorzugt aus den im Beispiel 1 genannten ausgewählt. Die Schichtdicken liegen in denselben Bereichen wie beim ersten Ausführungsbeispiel. Zum Aufbringen der Schichten werden zwei voneinander getrennte Gasräume benötigt, damit das Metall durch Sputtern oder Aufdampfen von Metall in einer nicht kohlenstoffhaltigen Atmosphäre und a-C:H in einer Methan oder Acetylen enthaltende Atmosphäre aufgebracht werden kann. Die Herstellung der Multilagenstruktur läßt sich mit Einrichtungen durchführen, die ähnlich den in den Figuren 6 und 7 gezeigten arbeiten, wobei eine Trennung der Gasräume auch - obwohl nicht gezeigt - bei der in der Figur 6 gezeigten Einrichtung möglich ist. Damit nicht für jede Schicht ein Vielzahl von Quellen erforderlich ist, sind Ausbildungen der Einrichtungen vorteilhaft, bei denen die Proben nach dem Aufbringen der ersten zwei Schichten wieder an den Anfang der Einrichtung zurückgeführt und dann das Aufbringen weiterer zwei Schichten wiederholt wird, usw.

#### Beispiel 4

In dem Multilagensystem bestehen die alternierenden Schichten aus einem Metallcarbid (MeC) als Hartstoff und a-C:H. Die Metalle sind bevorzugt aus den im Beispiel 1 genannten ausgewählt. Die Schichtdicken liegen in denselben Bereichen wie beim ersten Ausführungsbeispiel. Die MeC-Schicht wird durch reaktives Sputtern von einem aus dem Me bestehenden Target in einer Acetylen enthaltenden Atmosphäre abgeschieden. Die a-C:H-Schicht erhält man mittels einer der oben beschriebenen Plasmaquellen, wie einer RF-Quelle, einer MW-Quelle (s. Figur 3) oder einer Hohlkathodenquelle (s. Figur 4) in der Acetylen enthaltenden Atmosphäre. Die Abscheidung der Multilagenstruktur kann mit der in der Figur 3 gezeigten Einrichtung oder mit einer Einrichtung erzeugt werden, die sich von der in der Fig. 4 gezeigten durch eine zusätzliche Sputterkathode unterscheidet.

## Beispiel 5

Das Multilagensystem besteht aus einem Metallnitrid (MeN) als Hartstoff, wobei die Metalle bevorzugt Titan oder Chrom sind, und aus a-C:H. Die Schichtdicken liegen in denselben Bereichen wie beim ersten Ausführungsbeispiel. Die Abscheidung der MeN-Schicht wird erreicht entweder durch Sputtern von einem MeN-Target oder durch reaktives Sputtern von einem Me-Target, wobei ein stickstoffhaltiges Gas als reaktives Gas eingesetzt wird und die Atmosphäre von der kohlenstoffhaltigen Atmosphäre getrennt ist, in der die a-C:H-Schicht abgeschieden wird. Die Herstellung der Multilagenstruktur läßt sich - wie beim Beispiel 3 - mit Einrichtungen durchführen, die ähnlich den in den Figuren 6 und 7 gezeigten arbeiten. Wegen der Einzelheiten wird auf Beispiel 3 verwiesen.

## Beispiel 6

Das Multilagensystem besteht aus einem Metallcarbonitrid (MeCN) als Hartstoff, wobei die Metalle bevorzugt Titan oder Chrom sind, und aus a-C:H. Zur Erzeugung der MeCN-Schicht gibt es insbesondere zwei Alternativen: Reaktives Sputtern von einem Me-Target, wobei das reaktive Gas aus einem stickstoffhaltigen und einem kohlenstoffhaltigen Gas gemischt ist und reaktives Sputtern von einem MeN-Target wobei ein kohlenstoffhaltiges Gas als reaktives Gas eingesetzt wird. Zur Abscheidung der a-C:H-Schicht wird ein kohlenstoffhaltiges Gas eingesetzt. Als solches kann das bei der zweiten Alternative beim reaktiven Sputtern eingesetzte reaktive Gas mitverwendet werden, während bei der ersten Alternative die Abscheidung der a-C:H-Schicht in einem von der Sputteratmosphäre getrennten Gasraum erfolgt, der ein kohlenstoffhaltiges, aber stickstoffreies reaktives Gas enthält. Die Abscheidung entsprechend der ersten Alternative läßt sich - wie beim Beispiel 3 - mit Einrichtungen durchführen, die ähnlich den in den Figuren 6 und 7 gezeigten arbeiten, wobei wegen der Einzelheiten auf Beispiel 3 verwiesen wird. Die

Abscheidung entsprechend der zweiten Alternative läßt sich mit der in der Figur 3 gezeigten Einrichtung durchführen.

#### Beispiel 7

5

Bei Varianten der in den Beispielen 3, 4, 5 und 6 beschriebenen Multilagenstrukturen besteht die Kohlenstoffschicht statt aus a-C:H aus a-C. Die Hartstoffschicht wird bevorzugt von einem Target gesputtert, das je nach der gewünschten Zusammensetzung der Hartstoffschicht aus Me, MeC, MeN bzw. MeCN besteht, und die a-C-Schicht wird von einem Graphittarget gesputtet bzw. mittels eines Kohlebogens erzeugt. Die Multilagenstruktur läßt sich, je nachdem wie die a-C-Schicht erzeugt wird, mittels der in der Figur 5 gezeigten Einrichtung oder mittels einer Einrichtung abscheiden, die sich von der in der Figur 5 gezeigten dadurch unterscheidet, daß statt des Kohlenstofftargets 19 ein Graphittarget vorgesehen ist.

10

15

20

25

Durch entsprechende Wahl der Herstellbedingungen, wie der Sputtertargets und der reaktiven Gase, lassen sich die obengenannten Beispiele so abwandeln, daß statt der Kohlenstoffschichten entsprechende Siliciumschichten erzeugt und gegebenenfalls der Kohlenstoff in der Hartstoffschicht durch Silicium ersetzt wird. So lassen sich beispielsweise aus alternierenden Me- und a-Si:H-Einzelschichten oder aus alternierenden MeSi- und a-Si:H- bestehenden Multilagenstrukturen erzeugen, wie es im Beispiel 3 bzw. 4 beschrieben ist.

30

35

Es sind auch andere Schichtkombinationen vorteilhaft einsetzbar, beispielsweise solche, bei denen die Hartstoffschichten und ebenso die Kohlenstoff- bzw. Siliciumschichten nicht alle aus demselben Material bestehen und/oder bei denen eine Kohlenstoffschicht, mit einer Silicium oder Silicium und Kohlenstoff enthaltenden Hartstoffschicht oder eine Siliciumschicht mit einer Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Silicium enthaltenden Hartstoffschicht kombiniert ist.

## 5 Ansprüche

1. Verfahren zum Vakuumbeschichten eines Substrates mit einem Plasma-CVD-Verfahren, wobei an das Substrat zur Steuerung des Ionenbeschusses während der Beschichtung eine Substratspannung angelegt ist, dadurch gekennzeichnet, daß Substratspannung (US) und Beschichtungsplasma (20) unabhängig voneinander erzeugt und die Substratspannung (US) während der Beschichtung verändert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substratspannung (US) eine bipolar gepulste Gleichspannung mit einer Frequenz von 0,1 kHz bis 10 MHz, insbesondere 1-100 kHz, ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die positiven und negativen Pulse der Substratspannung (US) in zeitlicher Länge und/oder Höhe unabhängig voneinander eingestellt werden können.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Substratspannung (US) eine Gleichspannung überlagert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den negativen und positiven Pulsen der Substratspannung (US) spannungslose Pausenzeiten von 0 bis 1 msek, insbesondere 2 bis 100 µsek
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Pausenzeit nach einem negativen Puls kürzer ist als die Pausenzeit nach einem positiven Puls.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Beschichtung Gase unterschiedlicher Art und in verschiedenen Kombinationen zugesetzt werden.

5

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zugesetzten Gase durch die Plasmaquelle (18) hindurch geleitet oder nahe an der Quelle eingeleitet werden.

10

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als reaktives Gas ( $C_x H_y$ ), insbesondere ( $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ), Silane und Siloxane, insbesondere ( $SiH_4$ ) oder HMDS und Derivate, Edelgase, metallorganische Verbindungen oder eine Kombination dieser Gase verwendet wird.

15

10. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 mit einem Vakuumrezipienten (12), einer Lagereinrichtung (11) zur Aufnahme von zu beschichtenden Substraten (10), Mitteln (15 bis 19) zur Erzeugung eines Plasmas (20) im Innenraum (21) des Rezipienten, gekennzeichnet durch eine von den Plasmaerzeugungsmitteln (15 bis 19) getrennt steuerbare Einrichtung (13) zur Erzeugung einer Substratspannung (US) welche an die zu beschichtenden Substrate (10) angelegt ist.

25

11. Einrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung des Plasmas (20) eine Mikrowellenquelle (15), eine Sputterkathode (17), eine Hohlkathode (18), eine Hochfrequenzquelle oder eine Anordnung zur Erzeugung eines Hochstrombogens (19) eingesetzt wird.

30

12. Einrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannungsversorgung (13) ein bipolar gepulstes Bias-Netzteil ist.

35

13. Einrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit unbewegten, gleichförmig bewegten, oder getakteten bewegten Substraten als Durchlaufanlage betrieben wird.

5

14. Einrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel (15, 17, 18, 19) zur Erzeugung des Plasmas (20) gepulst betrieben werden.

10

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 unter Verwendung der Einrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14 zur Herstellung einer Kohlenstoffschicht, insbesondere einer amorphen Kohlenstoffschicht (a-C:H).

15

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 unter Verwendung der Einrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14 zur Herstellung einer Siliciumschicht, insbesondere einer amorphen Siliciumschicht (a-Si:H).

20

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 unter Verwendung der Einrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14 zur Herstellung eines mehrlagigen Schichtaufbaus bestehend aus einer metallhaltigen Schicht zur Haftvermittlung und einer darauf aufgetragenen amorphen Kohlenstoffschicht, wobei die Übergänge zu den haftungsvermittelten Schichten als Gradienten über mindestens 1/5 der Einzelschichtdicken ausgeführt werden.

25

30

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 unter Verwendung der Einrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14 zur Abscheidung eines Schichtsystems, welches Silicium, Bor, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff, ein Metall oder eine Kombination dieser Elemente enthält.

35

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 unter Verwendung einer Einrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14 zur Her-

stellung einer Multilagenstruktur aus alternierenden Einzelschichten.

20. Multilagenstruktur bestehend aus alternierenden Hartstoff- und Kohlenstoff- oder Siliciumeinzelschichten.

21. Multilagenstruktur nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenstoffschicht aus amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff (a-C:H im folgenden), amorphem wasserstofffreiem Kohlenstoff (a-C), siliciumhaltigem (wasserstoffhaltigem oder wasserstofffreiem) Kohlenstoff oder metallhaltigem (wasserstoffhaltigem oder wasserstofffreiem) Kohlenstoff (C-(MeC)) besteht, wobei das Metall aus den harten Nebengruppenmetallen ausgewählt ist.

22. Multilagenstruktur nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliciumschicht aus amorphem wasserstoffhaltigem Silicium (a-Si:H im folgenden), amorphem wasserstofffreiem Silicium (a-Si), kohlenstoffhaltigem (wasserstoffhaltigem oder wasserstofffreiem) Silicium oder metallhaltigem (wasserstoffhaltigem oder wasserstofffreiem) Silicium (Si-(MeSi)) besteht.

23. Multilagenstruktur nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffschicht aus einem Metall (Me im folgenden), einer Metallverbindung, Metallcarbid enthaltendem Kohlenstoff (C-(MeC)), Metallsilicid enthaltendem Silicium (Si-(MeSi)) oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Materialien besteht.

24. Multilagenstruktur nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall aus der Gruppe Wolfram (W), Chrom (Cr), Titan (Ti), Niob (Nb) und Molybdän (Mo) ausgewählt ist.

25. Multilagenstruktur nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindung ein Metallcarbid (MeC), ein Me-



tallnitrid (MeN), ein Metallsilicid (MeSi), ein Metallcarbonitrid (Me(CN)), ein Metallcarbosilicid (Me(CSi) oder ein Metallsiliconitrid (Me(SiN) ist.

- 5        26. Multilagenstruktur nach einem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Einzelschichten aus einer Art oder mehr Arten der Hartstoffschicht und einer Art oder mehr Arten der Kohlenstoff- bzw. der Siliciumschicht bestehen.
- 10       27. Multilagenstruktur nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Einzelschichten aus einer Art der Hartstoffschicht und aus einer Art der Kohlenstoff bzw. der Siliciumschicht bestehen.
- 15       28. Multilagenstruktur nach einem der Ansprüche 20 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicken der Einzelschichten zwischen etwa 1 und etwa 10 nm und bevorzugt zwischen etwa 2 und etwa 5 nm liegen.
- 20       29. Multilagenstruktur nach einem der Ansprüche 20 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtdicke der Struktur zwischen etwa 1 und etwa 10 µm, und bevorzugt zwischen etwa 1 und etwa 4 µm liegt.
- 25       30. Multilagenstruktur nach einem der Ansprüche 23 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffschicht aus Me, MeC, MeN, MeSi, Me(CN) Me(CSi) oder Me(SiN) und die Kohlenstoffschicht aus a-C:H oder a-C besteht.
- 30       31. Multilagenstruktur nach einem der Ansprüche 23 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus alternierenden C-(WC)- und a-C:H-Schichten besteht.
- 35       32. Multilagenstruktur nach einem der Ansprüche 23 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus alternierenden MeC- und C-(MeC)-Schichten besteht.

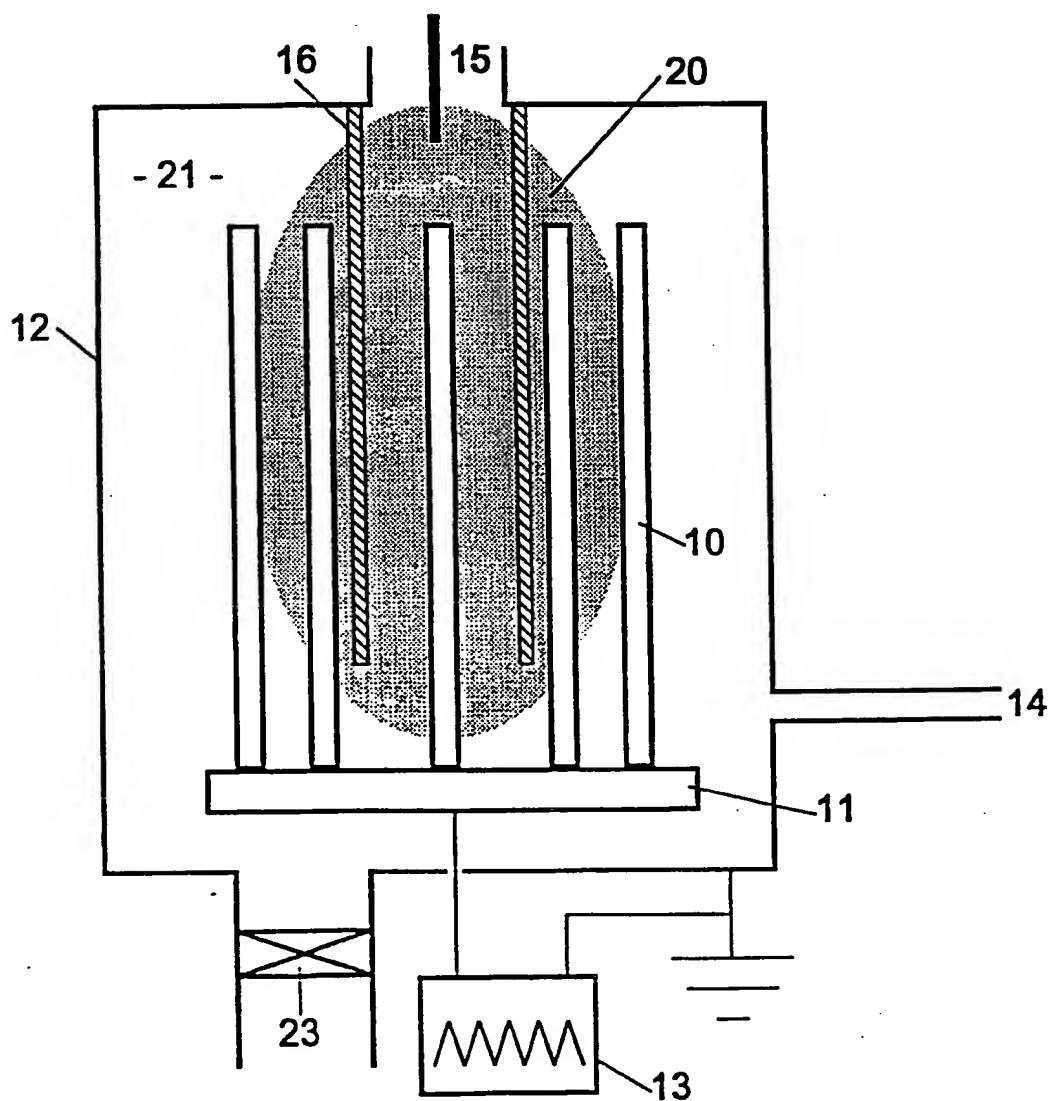
33. Multilagenstruktur nach einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffschicht aus Me, MeC, MeN, MeSi, Me(CN) Me(CSi) oder Me(SiN) und die Siliciumschicht aus a-Si:H oder a-Si besteht.

34. Multilagenstruktur nach einem der Ansprüche 20 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Einzelschichten zusätzlich mindestens ein Element aus der Gruppe Silicium, Bor, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und ein Metall unter der Voraussetzung enthalten, daß nicht gleichzeitig Bor und Kohlenstoff in ihnen vorhanden ist.

35. Multilagenstruktur nach einem der Ansprüche 20 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß ein Werkzeug, insbesondere ein Zerspan- oder Umformwerkzeug, mit ihr beschichtet ist.

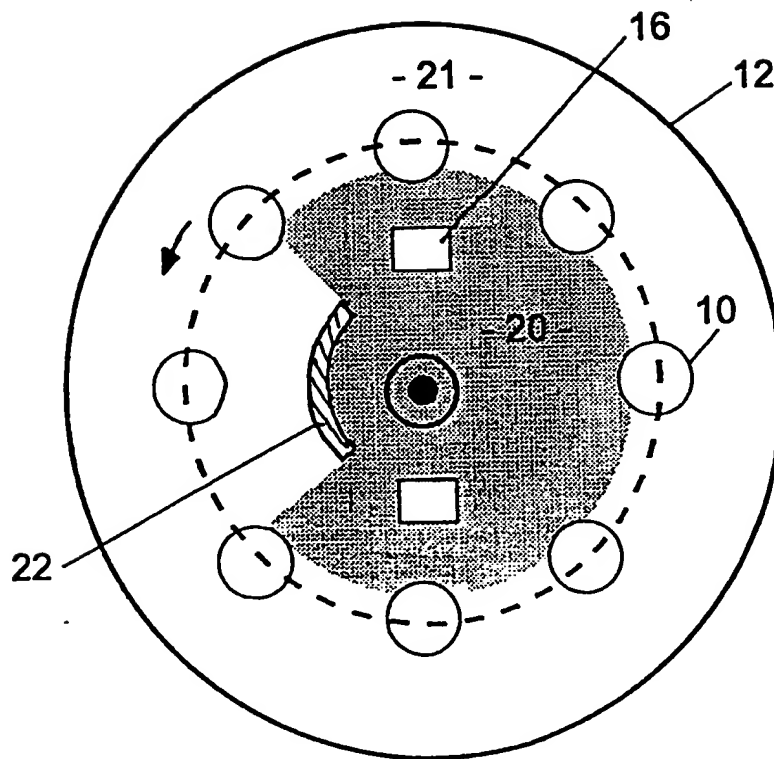
1 / 6

Fig. 1



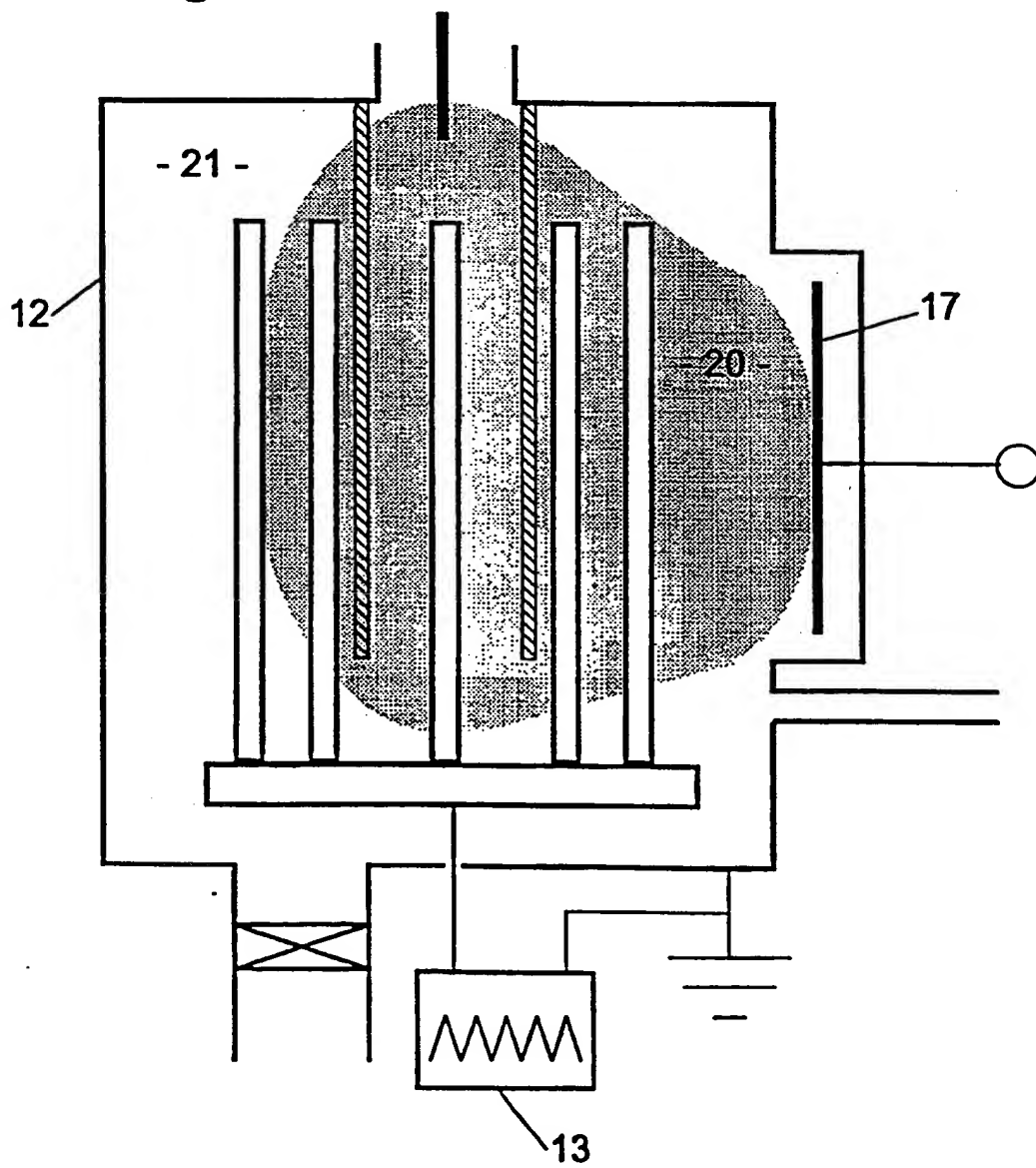
2 / 6

Fig. 2



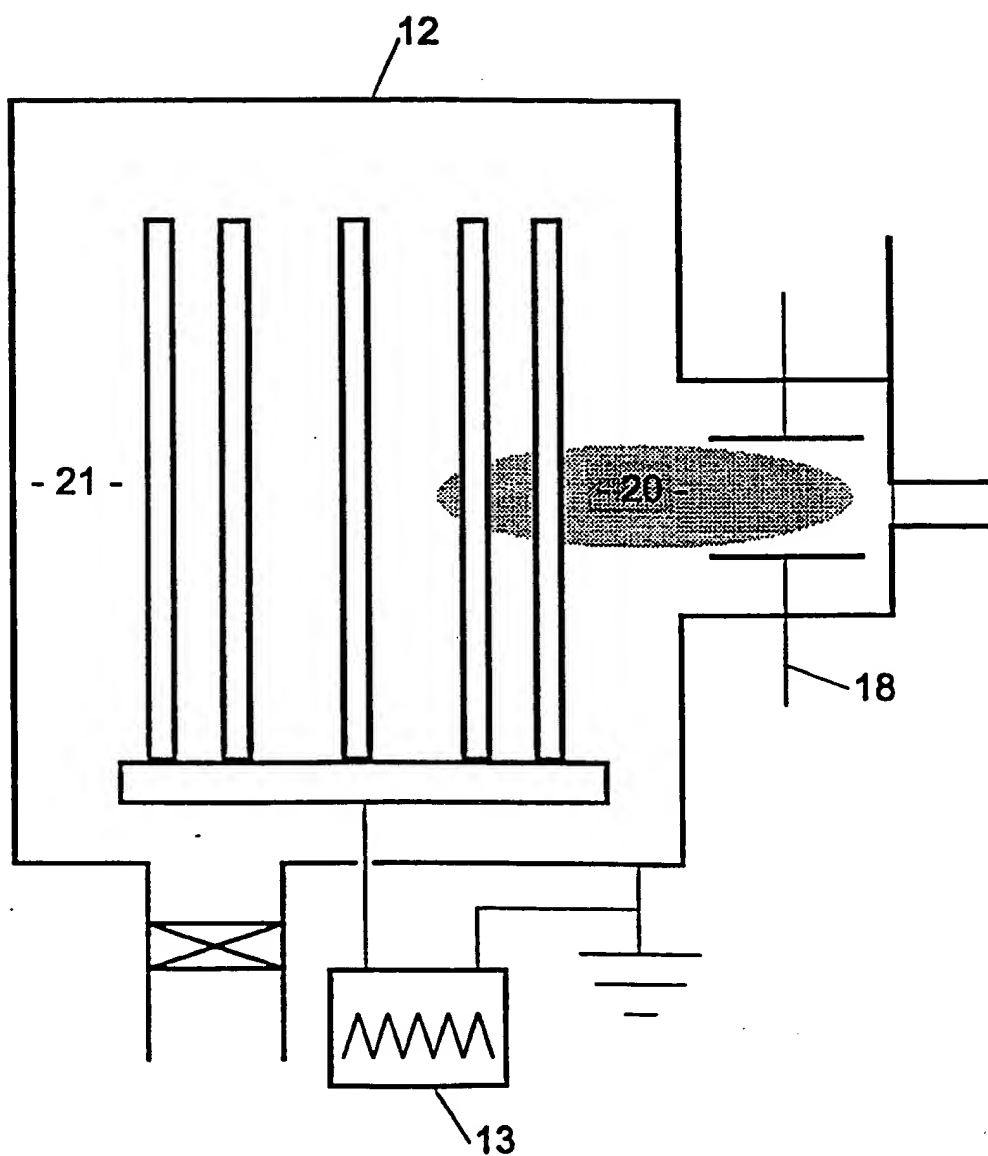
3 / 6

Fig. 3



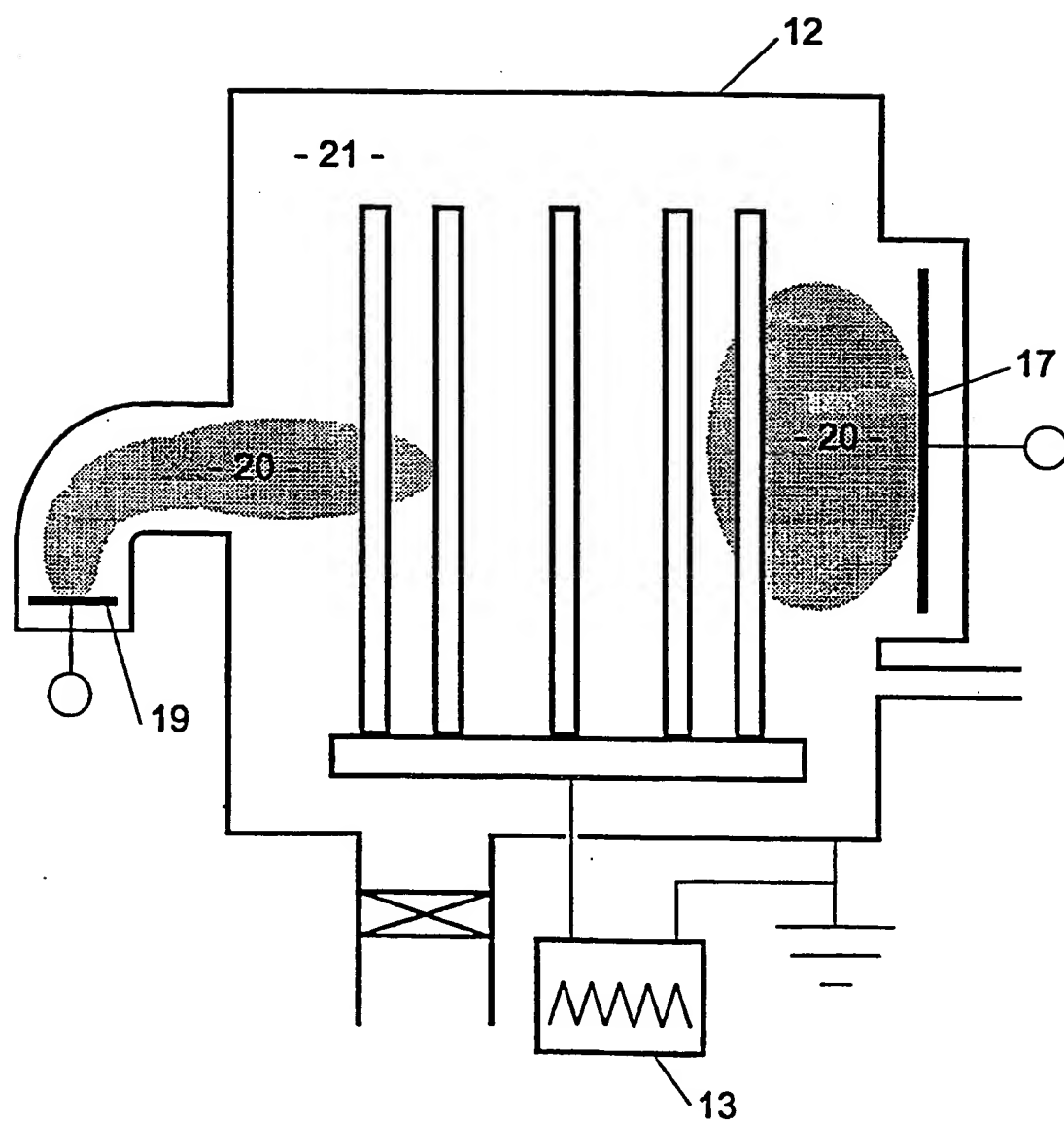
4 / 6

Fig. 4



5 / 6

Fig. 5



6 / 6

Fig. 6

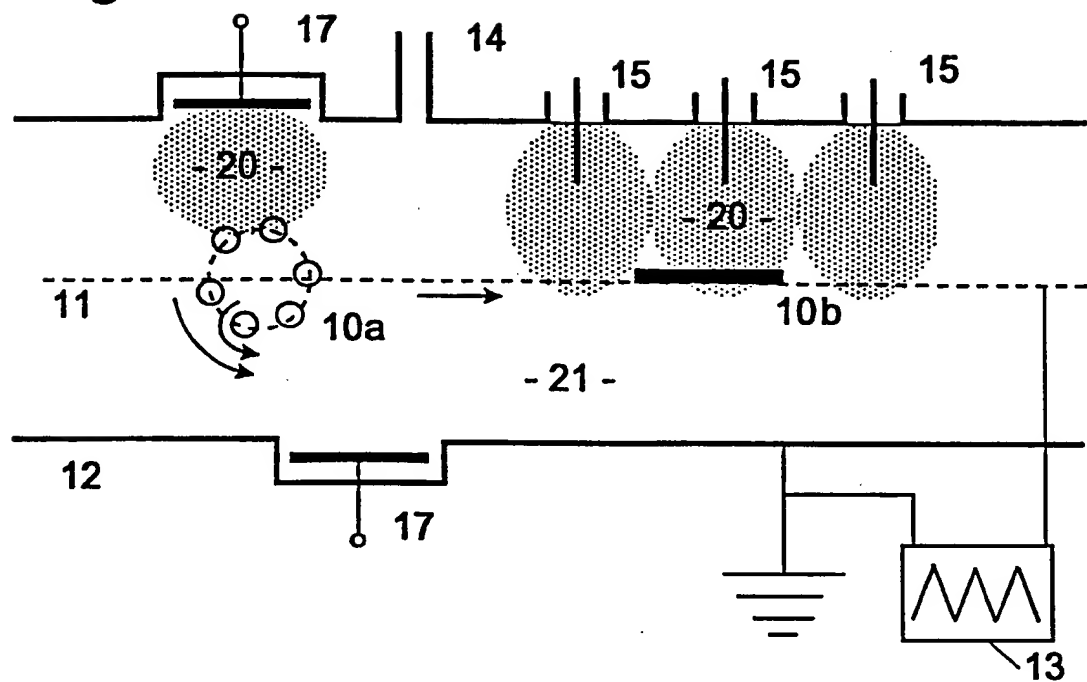
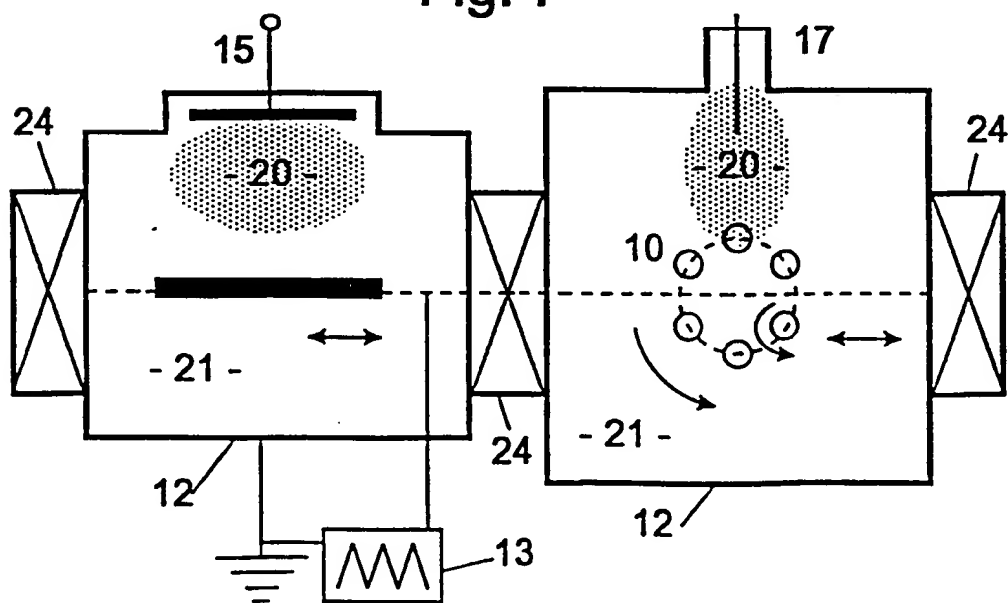


Fig. 7





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCT/DE 98/01610

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C23C16/50 C23C28/00 C23C16/24 C23C16/26 C23C16/30  
C23C16/32 C23C16/34 C23C16/36 C23C16/42 H01J37/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23C H01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 26879 A (MOBIL OIL CORP) 12 October 1995 see page 4, line 6 - page 5, line 17 see page 1, line 37 - page 2, line 5	1,7-11, 13-15
X	EP 0 678 903 A (TEL YAMANISHI KK ;TOKYO ELECTRON LTD (JP)) 25 October 1995 see column 5, line 1 - column 6, line 56 see claims 1-5,21 see column 2, line 15-58	1,2,7-14
X	US 5 102 687 A (PELLETIER JACQUES H ET AL) 7 April 1992 see column 3, line 28-61; figure 1	10,11, 13,14
X	US 4 863 549 A (GRUENWALD HEINRICH) 5 September 1989 see column 2, line 9-58; claim 1	10,11, 13,14
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 1998

Date of mailing of the international search report

20/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Joffreau, P-0

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 98/01610

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	DE 196 09 804 C (BOSCH GMBH ROBERT) 31 July 1997 cited in the application see column 3, line 5-12 see column 3, line 24 - column 4, line 9 see column 5, line 25 - column 6, line 21 see column 7, line 6-40 & WO 97 34024 A (BOSCH GMBH ROBERT) 18 September 1997	1,2,7-16
X,P	US 5 693 376 A (FETHERSTON ROBERT P ET AL) 2 December 1997 see column 5, line 62 - column 6, line 5 see column 9, line 60 - column 10, line 29	1,7-11, 13-15
X	EP 0 701 982 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 20 March 1996 see page 2, line 54 - page 3, line 15 see page 5, line 36-41 see page 13; examples D,E; table 2	20,21, 23-35
X,P	EP 0 827 817 A (SANDVIK AB) 11 March 1998  see column 1, line 50-57	20, 23-25, 28,29,35
A	US 4 619 865 A (KEEM JOHN E ET AL) 28 October 1986 cited in the application see column 11, line 6-16	20-35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/01610

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9526879 A	12-10-1995	AU 2116395 A	23-10-1995
		CA 2183664 A	12-10-1995
		CN 1144503 A	05-03-1997
		EP 0755327 A	29-01-1997
		JP 9511193 T	11-11-1997
		NZ 283189 A	19-12-1997
		SG 44616 A	19-12-1997
		US 5672383 A	30-09-1997
		US 5688556 A	18-11-1997
EP 0678903 A	25-10-1995	JP 7297175 A	10-11-1995
		JP 7302786 A	14-11-1995
		JP 7321097 A	08-12-1995
		JP 7331445 A	19-12-1995
		SG 32337 A	13-08-1996
		US 5698062 A	16-12-1997
US 5102687 A	07-04-1992	FR 2639363 A	25-05-1990
		EP 0370925 A	30-05-1990
US 4863549 A	05-09-1989	DE 3733135 C	22-09-1988
		EP 0309648 A	05-04-1989
		JP 1096388 A	14-04-1989
DE 19609804 C	31-07-1997	WO 9734024 A	18-09-1997
US 5693376 A	02-12-1997	NONE	
EP 0701982 A	20-03-1996	JP 8134629 A	28-05-1996
		US 5700551 A	23-12-1997
EP 0827817 A	11-03-1998	NONE	
US 4619865 A	28-10-1986	US 4643951 A	17-02-1987
		AU 568216 B	17-12-1987
		AU 4414485 A	09-01-1986
		CA 1255546 A	13-06-1989
		EP 0170359 A	05-02-1986
		JP 2610811 B	14-05-1997
		JP 61026786 A	06-02-1986

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/01610

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4619865 A		US 4724169 A	09-02-1988

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/01610

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C23C16/50 C23C28/00 C23C16/24 C23C16/26 C23C16/30  
C23C16/32 C23C16/34 C23C16/36 C23C16/42 H01J37/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C23C H01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 26879 A (MOBIL OIL CORP) 12. Oktober 1995 siehe Seite 4, Zeile 6 - Seite 5, Zeile 17 siehe Seite 1, Zeile 37 - Seite 2, Zeile 5 ---	1,7-11, 13-15
X	EP 0 678 903 A (TEL YAMANISHI KK ; TOKYO ELECTRON LTD (JP)) 25. Oktober 1995 siehe Spalte 5, Zeile 1 - Spalte 6, Zeile 56 siehe Ansprüche 1-5,21 siehe Spalte 2, Zeile 15-58 ---	1,2,7-14
X	US 5 102 687 A (PELLETIER JACQUES H ET AL) 7. April 1992 siehe Spalte 3, Zeile 28-61; Abbildung 1 ---	10,11, 13,14
	---	

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/11/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Joffreau, P-0

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 863 549 A (GRUENWALD HEINRICH) 5. September 1989 siehe Spalte 2, Zeile 9-58; Anspruch 1 ---	10,11, 13,14
X,P	DE 196 09 804 C (BOSCH GMBH ROBERT) 31. Juli 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 5-12 siehe Spalte 3, Zeile 24 - Spalte 4, Zeile 9 siehe Spalte 5, Zeile 25 - Spalte 6, Zeile 21 siehe Spalte 7, Zeile 6-40 & WO 97 34024 A (BOSCH GMBH ROBERT) 18. September 1997 ---	1,2,7-16
X,P	US 5 693 376 A (FETHERSTON ROBERT P ET AL) 2. Dezember 1997 siehe Spalte 5, Zeile 62 - Spalte 6, Zeile 5 siehe Spalte 9, Zeile 60 - Spalte 10, Zeile 29 ---	1,7-11, 13-15
X	EP 0 701 982 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 20. März 1996 siehe Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 15 siehe Seite 5, Zeile 36-41 siehe Seite 13; Beispiele D,E; Tabelle 2 ---	20,21, 23-35
X,P	EP 0 827 817 A (SANDVIK AB) 11. März 1998  siehe Spalte 1, Zeile 50-57 ---	20, 23-25, 28,29,35
A	US 4 619 865 A (KEEM JOHN E ET AL) 28. Oktober 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 11, Zeile 6-16 -----	20-35

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/01610

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9526879 A	12-10-1995	AU 2116395 A CA 2183664 A CN 1144503 A EP 0755327 A JP 9511193 T NZ 283189 A SG 44616 A US 5672383 A US 5688556 A	23-10-1995 12-10-1995 05-03-1997 29-01-1997 11-11-1997 19-12-1997 19-12-1997 30-09-1997 18-11-1997
EP 0678903 A	25-10-1995	JP 7297175 A JP 7302786 A JP 7321097 A JP 7331445 A SG 32337 A US 5698062 A	10-11-1995 14-11-1995 08-12-1995 19-12-1995 13-08-1996 16-12-1997
US 5102687 A	07-04-1992	FR 2639363 A EP 0370925 A	25-05-1990 30-05-1990
US 4863549 A	05-09-1989	DE 3733135 C EP 0309648 A JP 1096388 A	22-09-1988 05-04-1989 14-04-1989
DE 19609804 C	31-07-1997	WO 9734024 A	18-09-1997
US 5693376 A	02-12-1997	KEINE	
EP 0701982 A	20-03-1996	JP 8134629 A US 5700551 A	28-05-1996 23-12-1997
EP 0827817 A	11-03-1998	KEINE	
US 4619865 A	28-10-1986	US 4643951 A AU 568216 B AU 4414485 A CA 1255546 A EP 0170359 A JP 2610811 B JP 61026786 A	17-02-1987 17-12-1987 09-01-1986 13-06-1989 05-02-1986 14-05-1997 06-02-1986

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr	ales Aktenzeichen
--------	-------------------

PCT/DE 98/01610

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4619865 A		US 4724169 A	09-02-1988